

2449 K/02 A97D25 HENK 19.06.81  
JENKEL KGAA II \*DE 3124-210  
19.06.81-DE-124210 (30.12.82) C11d-03/37  
compsn. for prev nling dye-transfer on washing mixed textiles -  
ontg. nonionic or zwitterionic surfactants and polymer contg. amine  
ind/or amid Gp.

283-002430 Discolouration-inhibiting liq. detergent  
compsns. contain nonionic or zwitterionic surfactants in  
combination with pref. 1-15 (5-15) wt.%, w.r.t. surfactant  
wt., of synthetic, water-soluble, amino- and/or amide gp.-  
contg. polymers, (A). (A) can be polyethylene imines and  
polyamines (prefd.), polyamine amides and polyacrylamides.  
Th compsns. are free from textile-softening quat. ammon-  
ium cpds. and phosphate and can contain additional water-  
soluble polymers.

USE  
The compsns. can be used in washing cotton, synthetics  
and synthetic/natural fibre blends.

ADVANTAGE  
(A) addn. allows coloured and white or light-coloured  
textiles to be washed together, without dye transfer.

DETAILS

A(12-W12A)D(11-A3, 11-A4, 11-D7)

053

The compsns. esp. contain (a) 5-18 wt. % alkyl polyglycol  
ether having formula  $R_1R_2CHCH_2O(CH_2CH_2O)_nH$  (f) (wh re  
 $R_1$  is linear alkyl and  $R_2$  consists of 20-75 wt.%, w.r.t.  
parent alcohol, 1-4C alkyl, balance H; the total C atom no.  
in  $R_1$  and  $R_2$  is 11-15; n is 5-9, so that (f) contains 50-65  
wt. %  $C_2H_4O$ ), (b) 5-18 wt. % alkyl polyglycol ether (f) (where  
 $R_1$  and  $R_2$  together contain 6-15C; and n is 3-8, so that (f)  
contains 55-70 wt. %  $C_2H_4O$ ) as nonionic surfactants. Wt.  
ratio (a) : (b) is esp. 2 : 1 to 1 : 2. Total (f) content can be  
10-30 (15-30) wt. %.

Pref. liq. compsns. contain, by wt., (a) 7.5-12.5 % (f)  
where  $R_1$  and  $R_2$  together contain 11-13C and the average  
 $C_2H_4O$  content is 55-65 wt. %), (b) 7.5-12.5 % (f where  $R_1$   
contains 7-10C;  $R_2$  is H and the average  $C_2H_4O$  content is  
60-70 wt. %), (c) 0.2-2 % polyethylene imine or polyamine,  
(d) 2.5-4 % other water-soluble polymer, balance water and  
organic solvent and opt. small quantities of further additives  
eg. dyes and perfumes, hydrotropic agents, complexing  
agents for heavy metal traces and preservatives, opacity-  
and viscosity-control agents.

EXAMPLE

DE 3124210+

Whit cotton, polyester/cotton and polyurethane elastomer textiles were washed in the presence of a fabric dyed with a strongly bleeding dye, at 60°C. The addn. of 4.4 wt. % of a 25% aq. soln. of polyethylene imine increased whiteness, e.g. from 79.7 - to 83 for cotton lawn and from 73.7 to 77.6 for polyester/cotton. (23pp200).

DE3124210

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑭ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 31 24 210 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
C11D3/37

⑳ Aktenzeichen:  
㉑ Anmeldetag:  
㉒ Offenlegungstag:

P 31 24 210.3  
19. 6. 81  
30. 12. 82

㉓ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉔ Erfinder:  
Weber, Rudolf, 4000 Düsseldorf, DE; Pochandke, Winfried,  
4019 Baumberg, DE; Andree, Hans, Dipl.-Chem. Dr., 5653  
Leichlingen, DE

⑤ »Flüssiges Waschmittel mit Zusätzen zur Verhinderung der Farbstoffübertragung«

Das Mittel auf Basis von nichtionischen oder zwitterionischen Tensiden enthält synthetisch hergestellte wasserlösliche Amine und/oder Aminogruppen aufweisende Polymere aus der Klasse der Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide. Eine bevorzugte Zusammensetzung enthält a) 5 bis 18 (7,5 bis 12,5) Gewichtsprozent eines bestimmten Fettalkoholpolyglykolethers mit einem Ethylenoxidgehalt von 55 bis 65%, b) 5 bis 18 (7,5 bis 12,5) Gewichtsprozent eines Fettalkoholpolyglykolethers oder Oxoalkoholpolyglykolethers mit einem Ethylenoxidgehalt von 60 bis 70% im Mengenverhältnis a) zu b) = 2 : 1 bis 1 : 2, c) 0,2 bis 2 Gewichtsprozent wasserlösliche Polymere aus der Gruppe Polyethylenimine und Polyamine d) 2,5 bis 4,0 Gewichtsprozent andere wasserlösliche Polymere. Der Rest besteht aus üblichen Zusätzen für flüssige Waschmittel. Die Mittel sind frei von textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindungen und im wesentlichen phosphatfrei. So zusammengesetzte Waschmittel wirken einer Farbstoffübertragung von farbigen Textilien auf weiße oder hellfarbige Textilien während des gemeinsamen Waschens entgegen.

(31 24 210)

DE 3124210 A1

DE 3124210 A1

19.06.81

3124210

4000 Düsseldorf, den 16.6.1981  
Henkelstraße 67

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Ms/Po

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 6317

"Flüssiges Waschmittel mit Zusätzen zur Verhinderung  
der Farbstoffübertragung"

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch-  
mittel auf Basis von nichtionischen Tensiden, das zu-  
sätzlich bestimmte wasserlösliche, synthetisch hergestell-  
te, ionische polymere Verbindungen enthält, durch die  
einer Farbstoffübertragung von farbigen Textilien auf  
10 weiße oder hellfarbige Textilien während des gemeinsa-  
men Waschens entgegengewirkt wird.

- Die Farbstoffübertragung bei der gemeinsamen Wäsche von  
farbigen und weißen bzw. hellfarbigen Textilien ist ein  
seit langem bekanntes Problem, für das es bereits eini-  
15 ge Lösungsvorschläge gibt, die aber alle nicht voll be-  
friedigen können, weil sie gegenüber einer Reihe von  
Ausfärbungen bzw. Textilien nur eine geringe Wirkung  
aufweisen. So ist z.B. aus der DE-AS 22 32 353 ein Mit-  
tel bekannt, dessen verfärbungsinhibierender Zusatz  
20 Polyvinylpyrrolidon ist. Die DE-OS 24 20 561 beschreibt  
ein Waschmittel mit einer Kombination aus Alkalimetall-  
Percarbonat und Polyethylenglykol eines bestimmten  
Molekulargewichts und/oder Polyvinylpyrrolidon. Die  
DE-OS 23 09 099 betrifft ein Mittel mit Anteilen an  
25 zwei verschiedenen organischen Verbindungen, die basi-  
sche Stickstoffatome im Molekül enthalten. In den  
US-PS 4 005 029 und 4 006 092 sind Mittel beschrieben,  
die verfärbungsinhibierend wirkende Perverbindungen  
enthalten.

...

19.06.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

- 2 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

In der deutschen Patentanmeldung P 30 26 090.3 wurde vorgeschlagen, zur Verhinderung der Farbstoffübertragung flüssigen Waschmitteln auf Basis von bestimmten nichtionischen Tensiden und textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindungen kationische Stärkeether zuzusetzen. In der DE-OS 28 28 619 ist ein verfärbungsinhibierendes Waschmittel aus drei verschiedenen Tensid-Typen beschrieben, nämlich 1. nichtionischen Tensiden, 2. zwitterionischen oder semipolaren und 3. kationischen Tensiden, die in bestimmten Mengenverhältnissen vorhanden sein müssen.

Es wurde nun gefunden, daß ein flüssiges Waschmittel, enthaltend nichtionische oder zwitterionische Tenside in Kombination mit synthetischen, wasserlöslichen, amino- und/oder amidogruppenhaltigen Polymeren aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide, wobei das Waschmittel keine textilweichmachenden quartären Ammoniumverbindungen enthält und im wesentlichen phosphatfrei ist, eine verbesserte verfärbungsinhibierende Wirkung nicht nur auf Textilien aus Baumwolle sondern auch aus synthetischen Fasern und Gemischen aus synthetischen und natürlichen Fasern aufweist.

Derartige Polymere, die einzeln oder gegebenenfalls in Kombination mit sonstigen wasserlöslichen polymeren Verbindungen in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt werden können, sind bekannte, synthetisch hergestellte Verbindungen, die beispielsweise in der Papierindustrie als Retentionsmittel zur besseren Abscheidung der Papierfaser-Rohstoffe und Füllstoffe verwendet werden. Nach ihrem strukturellen Aufbau lassen sich diese Polymere in vier Gruppen einteilen: Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide.

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 3 -

Geeignete Polyethylenimine werden durch säurekatalysierte Polymerisation von Ethylenimin erhalten und können durch Harnstoff und Epichlorhydrin bzw. Dichlorethan modifiziert werden. Polyethylenimine können primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Wäßrige Lösungen von Polyethylenimininen reagieren basisch. Das Molekulargewicht kann bis zu 100000 betragen.

Polyamine sind Additions- oder Kondensationsprodukte aus mehrwertigen aliphatischen Aminen und Substanzen mit mehreren reaktionsfähigen Gruppen, z.B. Epichlorhydrin oder Alkylendihalogeniden. Sie enthalten daher stets mehrere sekundäre, tertiäre oder auch quartäre Stickstoffatome, sowie evtl. auch Hydroxylgruppen im Molekül. Sie sind dementsprechend hydrophile, polare Verbindungen, die sich wie Polyelektrolyte verhalten und wasserlöslich sind, soweit sie nicht große hydrophobe Gruppen im Molekül enthalten. In wäßriger Lösung reagieren die Polyamine basisch. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 2,969,302 beschrieben.

Polyaminamide enthalten gleichzeitig Amino- und Amidgruppen im Molekül. Sie werden beispielsweise hergestellt durch Kondensation von mehrbasischen Säuren, z.B. zweibasischen, gesättigten, aliphatischen  $C_3$ - bis  $C_8$ -Säuren, und Polyaminen, sowie mit Substanzen, die mehrere reaktionsfähige Gruppen enthalten, wie beispielsweise Epichlorhydrin. Auch diese Verbindungen reagieren in wäßriger Lösung basisch. Geeignete Polyaminamide sind z.B. in der US-Patentschrift Nr. 2,926,154 beschrieben.

Geeignete Polyacrylamide sind hochmolekulare Polymere mit Molgewichten von mehreren Millionen. Durch Einbau

...

19 05 81

3124210

Patentanmeldung D 6317

- 4 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

von Carboxylgruppen, die beispielsweise durch partielle Hydrolyse gebildet werden, neben Amidgruppen erhält man anionische Polyacrylamide, während Aminogruppen enthaltende Polyacrylamide in wäßriger Lösung basisch reagieren. Aminogruppen lassen sich z.B. durch Reaktion mit Alkali und Hypobromit oder Hypochlorit einführen.

Allen genannten Polymeren ist gemeinsam, daß sie wasserlöslich sind. Derartige Polymere sind handelsübliche Produkte. Besonders geeignet als Zusatz zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln sind die in Wasser stark basisch reagierenden Polyethylenimine und Polyamine. Beispiele für handelsübliche besonders geeignete Polyethylenimine sind "Retaminol E" und für Polyamine, z.B. "Retaminol K", der Firma Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland. Diese Polymere können entweder allein oder in Kombination mit sonstigen wasserlöslichen Polymeren den erfindungsgemäßen Waschmitteln zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um wasserlösliche Harze aus Melamin bzw. Harnstoff und Formaldehyd, z.B. um die Handelsprodukte "Pressal R 50" oder "Melan 125" der Firma Henkel, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland. Weitere als Retentionsmittel bei der Papierherstellung einsetzbare und für die erfindungsgemäßen Waschmittel geeignete Polymere sind beispielsweise in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol 9, S. 762 ff, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968, beschrieben. Ein Zusatz dieser Polymeren zu den erfindungsgemäßen Waschmitteln bewirkt in Kombination mit den genannten amino- und/oder amido-gruppenhaltigen Polymeren eine Verstärkung des verfärbungsinhibierenden Effekts.

Die Konzentration der genannten Polymere in einem erfindungsgemäßen Waschmittel auf Basis von nichtioni-

...

10.06.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patent

- 5 -

5 schen, zwitterionischen oder amphoteren Tensiden liegt im Bereich von etwa 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Tensidmenge des Waschmittels. Die Anwendungskonzentration des Waschmittels liegt im Bereich von 1 bis 10 g/l Waschlauge, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 6 g/l.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel sind vorzugsweise phosphatfrei; jedoch können sie auch in geringen Mengen Phosphat enthalten, der etwa 3 Gew.-% Phosphor entspricht.

15 Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 2-40, vorzugsweise 2-20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol oder Oxoalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5-16 Mol Ethylen-  
oxid an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8 - 18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Neben diesen  
20 wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 1 - 4 Ethylenglykoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

25 Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 - 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 - 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol (= Pluronics<sup>(R)</sup>), Alkyldiamin-polypropylenglykol (= Tetronics<sup>(R)</sup>) und Alkylpolypropylenglykole mit 1 - 10 C-Atomen  
30 in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

...



19.05.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 6 -

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Die zwitterionischen oder amphoteren Tenside enthalten im Molekül sowohl saure Gruppen, wie z.B. die Carb-  
oxyl-, Sulfo-, Schwefelsäurehalbest-, Phosphono- oder  
5 Phosphorsäureteilestergruppen, als auch basische Gruppen, wie z.B. Amino-, Imino- oder Ammoniumgruppierungen. Zwitterionische Verbindungen mit einer vierfach substituierten, d.h. quartären Ammoniumgruppe werden als Be-  
10 taine bezeichnet, wenn sie im Molekül auch eine kovalent gebundene Säuregruppe besitzen und die positive und negative Ladung intramolekular ausgeglichen ist. Im weiteren Sinne gehören zur Klasse der Betaine auch die entsprechend substituierten quartären Phosphonium- und  
15 tertiären Sulfoniumverbindungen. Die oberflächenaktiven Betaine besitzen am Stickstoff im allgemeinen einen höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit hydrophobem Charakter und zwei niedere Alkylreste mit 1 - 3 Kohlenstoffatomen, die durch eine oder zwei  
20 Hydroxylgruppen substituiert oder direkt oder über ein Heteroatom miteinander verbunden sein können. Die wasserlöslichmachende Carboxylat-, Sulfonat- oder Sulfatgruppe ist über den vierten Substituenten, der meist aus einem kurzkettigen, gegebenenfalls eine Doppelbindung  
25 oder eine Hydroxylgruppe aufweisenden aliphatischen Rest besteht, mit dem Ammoniumstickstoff verbunden. Als Tenside sind auch solche Sulfonatbetaine geeignet, bei denen die anionische, wasserlöslichmachende Gruppe direkt an den langkettigen, für die Kapillaraktivität  
30 verantwortlichen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest gebunden ist. Derartige Sulfobetaine lassen sich beispielsweise aus den aus  $C_8-C_{20}$ -Olefinen mit  $SO_3$  herstellbaren Sultonen und einem tertiären Amin mit drei kurz-

...

10.05.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

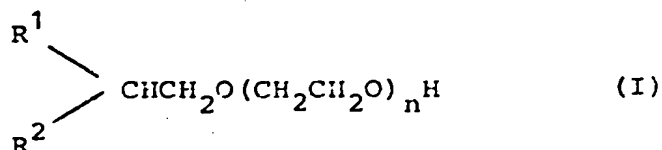
- 7 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

kettigen aliphatischen Resten erhalten. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat; 3-(N-Talgalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat; 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat; 3-(N-Cocosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat; N-Tetradecyl-N,N-dimethylammonioacetat; N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

Insbesondere besteht die Tensidkomponente des erfindungsgemäßen Waschmittels aus einer Kombination aus zwei verschiedenen nichtionischen Tensiden, wie sie in der DE-OS 28 17 834 beschrieben ist. Dieses besonders bevorzugte erfindungsgemäße Waschmittel enthält als nichtionisches Tensid ein Gemisch aus:

a) 5 - 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel



in der  $R^1$  eine geradkettige Alkylgruppe und  $R^2$  zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem Alkylpolyglykoether zugrunde liegenden Alkohol - eine  $C_1 - C_4$  - Alkylgruppe und in übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in  $R^1$  und  $R^2$  11 bis 15 beträgt, und  $n$  einen Wert von 5 bis 9 bedeutet, und wobei  $n$  so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykoethers etwa 50 bis 65 Gew.-% beträgt,

b) 5 - 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel I, in der  $R^1$  eine geradkettige Alkylgruppe und  $R^2$  entweder Wasserstoff, oder zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem Alkylpolyglykol -

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

- 8 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

5

ether zugrunde liegenden Alkohol - eine  $C_1-C_4$  Alkylgruppe und im übrigen Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in  $R^1$  und  $R^2$  6 bis 10 beträgt und n einen Wert von 3 bis 8 bedeutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykolethers etwa 55 bis 70 Gew.-% beträgt.

Das Mengenverhältnis von a) : b) beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2.

- 10 Die als Bestandteil a) geeigneten Alkylpolyglykolether der Formel I leiten sich von Alkoholen ab, die durch Umsetzung linearer Olefine mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff nach dem bekannten Oxo-Verfahren durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung hergestellt werden.
- 15 Handelsübliche Oxo-Alkohol-Gemische, die sich für die Herstellung der Tensidkomponente a) eignen, sind beispielsweise die unter der Handelsbezeichnung "Dobanol" erhältlichen Oxo-Alkohole der Deutsche Shell Chemie Gesellschaft, die ca. 25 Gew.-% an 2-Alkylverzweigungen
- 20 aufweisen. Andere geeignete Oxo-Alkohole sind unter der Bezeichnung "Synprol" der Imperial Chemical Industries Ltd. erhältliche Alkoholgemische mit ca. 50 bis 70 Gew.-% 2-Alkylverzweigungen. Weitere geeignete Produkte auf Basis von Oxo-Alkoholen sind z.B. verschiedene "Lutensol"-
- 25 Typen der BASF mit ca. 30 bis 35 Gew.-% verzweigten Alkoholen und einige "Lial"-Typen der Liquichimica S.p.A. mit ca. 60 Gew.-% verzweigten Alkoholen.

...

19.08.61

3124210

Patentanmeldung D 6317

- 9 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Als Bestandteil a) werden besonders Alkylpolyglykoether bevorzugt, die Ethylenoxid-Kondensate der erwähnten Oxo-Alkohole mit 13 bis 15 Kohlenstoffatomen bei einem durchschnittlichen Ethylenoxidgehalt von ca. 55 bis 65 Gew.-% darstellen. Typische bevorzugte Produkte sind beispielsweise "Dobanol 45-7", das zu mindestens 95 % aus  $C_{14}/C_{15}$  Oxo-Alkohol mit durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid besteht, und "Lutensol AO-8", das ein  $C_{13}/C_{15}$ -Oxo-Alkohol Ethoxylat mit durchschnittlich 8 Mol Ethylenoxid dar-

10 stellt.

Als Bestandteil b) werden Alkylpolyglykoether bevorzugt, deren Alkoholbasis natürliche oder synthetische primäre Fettalkohole oder Oxo-Alkohole darstellen, die 9 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten und einen Ethylenoxidgehalt von ca. 60 bis 70 Gew.-% aufweisen. Typische bevorzugte Produkte sind z.B. das Handelsprodukt "Marlipal KF" (Chemische Werke Hüls), das ein  $C_{10}/C_{12}$ -Fettalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 6 Mol Ethylenoxid dar-

20 stellt, sowie das "Lutensol ON-70", das ein  $C_9/C_{11}$ -Oxo-Alkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 7 Mol Ethylenoxid darstellt. Geeignete Fettalkohole als Basis für bevorzugte Alkylpolyglykoether sind auch die Handelsprodukte "Lorol C - 8 bis 12" (Henkel).

25

Das Verhältnis der eingesetzten Menge des Bestandteils a) zur eingesetzten Menge des Bestandteils b) bestimmt wesentlich die Parameter Waschkraft, Schäumverhalten und weichmachende Wirkung. Optimale Ergebnisse werden erhalten, wenn das Verhältnis von a) : b) zwischen etwa 2 : 1 und 1 : 2 liegt.

30

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

- 10 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Im allgemeinen werden von B standteil a) und Bestandteil b) Mengen von zusammen 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt, wobei eine Menge von 15 bis 30 Gew.-% bevorzugt wird.

5

- Pastöse und insbesondere flüssige Waschmittel mit einem Gehalt an den beschriebenen verfärbungsinhibierenden Polymeren sind besonders bevorzugt. Als Lösungsmittel für die bevorzugten flüssigen Waschmittel wird vorzugsweise Wasser verwendet. Es können aber auch organische Lösungsmittel in Mengen bis zu 20, vorzugsweise bis zu 16 Gew.-% des gesamten Flüssigwaschmittels mit verwendet werden. Derartige zusätzliche Lösungsmittel sind entweder niedere Alkanole oder niedere Diole oder Polyole wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin. Gegebenenfalls können auch Polyole mit Etherbindungen wie Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Diethylenglykol beziehungsweise deren Acetate (beispielsweise Produkte vom Typ der "Cellosolve" der Union Carbide Corp.) eingesetzt werden.

- Zur Verbesserung der Löslichkeit der Tenside ist es häufig zweckmäßig, zusätzlich oder anstelle der zuvor genannten organischen Lösungsmittel Lösungsvermittler, sogenannte Hydrotrope zu verwenden. Die bevorzugten Hydrotrope sind nichttensidische organische Sulfonate, wie zum Beispiel C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkansulfonate, sowie die Salze der Toluol-, Xylol- und Cumolsulfonsäure, vorzugsweise deren Alkanolamin- und Alkalisalze, insbesondere deren Kaliumsalze. Auch Harnstoff ist als Hydrotrop geeignet. Hydrotrope werden in Mengen von 2 bis 12, vorzugsweise 3 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Flüssigwaschmittel, zugesetzt.

35

...

19.05.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

- 11 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Waschmitteln weitere, ebenfalls meist in geringen Mengen wirksame Hilfsstoffe zugesetzt werden; dies sind beispielsweise Trübungs- und Viskositätsstell-  
5 mittel, die meist zu etwa 0,05 bis 2 Gew.-% in dem Waschmittel enthalten sind. Hierbei handelt es sich zum Beispiel um Ester von Alkanolen oder Partialester von Polyolen mit längerkettigen Fettsäuren, wie zum Beispiel Palmitin- oder Stearinsäure. Ein typisches Produkt ist Ethyl-  
10 len glykolstearat.

Als Konservierungsmittel wird meist Formalin in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% verwendet.

15 Zur Vermeidung von Verfärbungen der Waschmittel bei längerer Lagerung, die durch Verunreinigungen zum Beispiel mit Schwermetallionen bei der Herstellung hervorgerufen werden können, setzt man Komplexierungsmittel für Schwermetallionen zu. Gebräuchliche Komplexierungsmittel sind  
20 die Natrium-, Kalium- oder Triethanolaminsalze von Aminopolycarbonsäuren, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure. Sie werden in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

25 Als Duftstoffe kommen beispielsweise Stoffe mit blumig/frischer oder fruchtiger oder als kosmetisch oder cremig bezeichneter Duftnote in Frage.

Ein hinsichtlich ausgewogener Produkteigenschaften besonders bevorzugtes Mittel hat die folgende Zusammensetzung:  
30

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

- 12 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 5 a) 7,5 - 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykolethers der Formel I, in der  $R^1$  und  $R^2$  zusammen 11 bis 13 Kohlenstoffatome aufweisen und wobei der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykolethers 55 bis 65 Gew.-% beträgt;
- 10 b) 7,5 - 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykolethers der Formel I, in der  $R^1$  7 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist,  $R^2 = H$  ist und wobei der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykolethers 60 bis 70 Gew.-% beträgt;
- 15 c) 0,2 - 2,0 Gew.-% wasserlösliche synthetische Polymere aus der Gruppe Polyethylenimine und Polyamine
- 20 d) 2,5 - 4,0 Gew.-% sonstige wasserlösliche Polymere
- 25 Rest Wasser und organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche, in geringen Mengen anwesende Zusätze, wie zum Beispiel Farb- und Duftstoffe, hydrotrope Mittel, Komplexierungsmittel für Schwermetallspuren sowie Konservierungsmittel, Trübungs- und Viskositätsstellmittel

...

30

19.08.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 13 -

BeispieleBeispiele 1 bis 6

Für die folgenden Beispiele der Erfindung wurde ein  
flüssiges Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzung  
5 verwendet:

11,0 Gew.-%  $C_{14}/C_{15}$ -Oxo-Alkohol-Ethoxylat mit  
durchschnittlich 58 Gew.-% Ethylenoxid  
("Dobanol 45-7", Shell);

10 11,0 Gew.-%  $C_{10}/C_{12}$ -Fettalkohol-Ethoxylat mit  
durchschnittlich 60 Gew.-% Ethylenoxid  
("Marlipal KF", Chemische Werke Hüls);

7,0 Gew.-% Ethanol/1,2-Propylenglykol;

15 wasserlösliche, synthetische amino- und/oder  
amidogruppenhaltige Polymere aus der Gruppe  
Polyethylenimine, Polyamine, Polyaminamide,  
Polyacrylamide;

gegebenenfalls sonstige wasserlösliche Poly-  
mere;

20 Rest Wasser, geringe Mengen Konservierungsmit-  
tel, Farbstoff, Duftstoff.

Als wasserlösliche Polymere enthielten die Waschmittel  
die folgenden Stoffe in den angegebenen Mengen:

...



19.05.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 14 -

Beispiel 1

5            4,4 Gew.-% einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung  
             eines in Wasser stark bis mäßig basisch  
             reagierenden Polyethylenimins ("Retaminol E",  
             BAYER AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutsch-  
             land)

Beispiel 2

10            . 1,8 Gew.-% einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung  
             eines in Wasser stark bis mäßig basisch  
             reagierenden Polyethylenimins ("Retaminol E",  
             BAYER AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutsch-  
             land)

15            0,9 Gew.-% eines niedermolekularen wasserlös-  
             lichen Melamin/Formaldehyd-Kondensations-  
             produktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125",  
             HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutsch-  
             land.

20            0,9 Gew.-% eines wasserlöslichen Kondensations-  
             produktes aus Melamin/Harnstoff/Formalde-  
             hyd, "Pressal R50", HENKEL, Düsseldorf, Bun-  
             desrepublik Deutschland.

Beispiel 3

25            2,5 Gew.-% einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung  
             eines stark bis mäßig basisch reagierenden  
             Polyethylenimins ("Retaminol E", BAYER AG,  
             Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland).

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 15 -

5 1,3 Gew.-% eines niedermolekularen wasserlöslichen Melamin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland.

1,3 Gew.-% eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus Melamin/Formaldehyd, "Pressal R 50" HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland.

10 Beispiel 4

15 1,8 Gew.-% einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung eines stark basisch reagierenden Polyamins ("Retaminol K", Bayer AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland).

20 0,9 Gew.-% eines niedermolekularen wasserlöslichen Melamin/Formaldehyd/Kondensationsproduktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland

25 0,9 Gew.-% eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus Melamin/Harnstoff/Formaldehyd, "Pressal R50", HENKEL, Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland.

Beispiel 5

30 2,5 Gew.-% einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung eines stark basisch reagierenden Polyamins ("Retaminol K", BAYER AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland)

...

19.06.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

- 16 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

1,3 Gew.-% eines niedermolekularen wasserlöslichen Melamin/Formaldehyd-Kondensationsproduktes (Molverhältnis 1 : 3), "Melan 125",  
HENKEL Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland

1,3 Gew.-% eines wasserlöslichen Kondensationsproduktes aus Melamin/Harnstoff/Formaldehyd, "Pressal R50", HENKEL Düsseldorf, Bundesrepublik Deutschland.

10 Beispiel 6

4,4 Gew.-% einer ca. 25 %igen wäßrigen Lösung eines stark basisch reagierenden Polyamins ("Retaminol K", BAYER AG, Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland).

15 Beispiel 7

Als Beispiel für ein weniger universell einsetzbares verfärbungsinhibierendes Buntwaschmittel wurde das Waschmittel von Beispiel 1 der Patentanmeldung P 30 26 090.3 mit der folgenden Zusammensetzung verwendet:

11,0 Gew.-% C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub>-Oxo-Ethoxylat mit durchschnittlich 58 Gew.-% Ethylenoxid ("Dobanol 45-7", Shell);

11,0 Gew.-% C<sub>10</sub>/C<sub>12</sub>-Fettalkohol-Ethoxylat mit durchschnittlich 60 Gew.-% Ethylenoxid ("Marlipal KF", Chemische Werke, Hüls)

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

- 17 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

3,0 Gew.-% Dimethylditalgalkylammoniumchlorid  
(100 %ig), eingesetzt als 75 %ige Paste,  
Rest Isopropylalkohol und Wasser, (Präga-  
5 WK", HOECHST, Frankfurt, Bundesrepublik  
Deutschland

1,2 Gew.-% Kationische Kartoffelstärkeether  
("Empresol N", Emsland Stärke GmbH, Emlich-  
heim, Bundesrepublik Deutschland)

7,0 Gew.-% Ethanol/Propylenglykol-1,2

10 Rest Wasser, geringe Mengen Konservierungs-  
mittel, Duftstoff, Farbstoff

Mit den Waschmitteln der Beispiele 1 bis 7 wurden  
Waschversuche in einer handelsüblichen Trommelwasch-  
maschine bei 60° C durchgeführt. Dabei wurden weiße  
15 Prüftextilien aus Baumwollbleichnessel (BL), Poly-  
ester/Baumwoll 63/35 (PES/BW), ein Baumwoll-Gewirke  
(BW), Polyurethan-Elastomere-Gewirke (PU) bei einem  
Flottenverhältnis von 1 : 20, ohne Schmutzbelastung  
in Gegenwart eines Stoffabschnitts, der mit 3,5 %  
20 des stark ausblutenden Farbstoffs Siriuslichtrot  
F 4 BL, 154 % eingefärbt war, gewaschen. Auf eine  
Trommelfüllung wurden 84 g der Waschmittel der Bei-  
spiele 1 bis 7 gegeben und nach der Wäsche die Refle-  
xionswerte mit einem Spektralphotometer vom Typ Zeiss  
25 Elrepho RFC3-18, Filter R 460 gemessen.

...

19.08.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

- 18 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Das Ergebnis ist in Tabelle I dargestellt.

5	Beispiel	Weißgrad der Prüftextilien aus			
		BL	PES/BW	BW	PU
10	1	83,0	77,6	80,0	72,5
	2	79,6	77,9	79,2	77,6
	3	82,6	79,9	82,1	77,7
	4	82,3	79,4	79,1	77,6
	5	83,5	80,4	82,0	78,2
	6	84,3	79,1	80,9	77,8
	7	79,7	73,7	73,6	60,4

15

Diesen Versuchsergebnissen kann entnommen werden, daß der stark ausblutende Farbstoff auf die Prüftextilien in deutlich geringerem Ausmaß übertragen wird als bei Verwendung eines vergleichbaren Waschmittels mit einem anderen verfärbungsinhibierenden Wirkstoff.

25

30

19.08.81

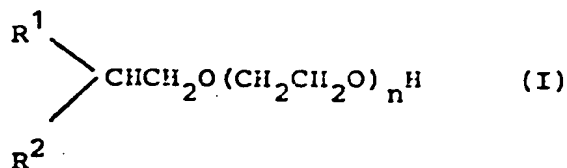
3124210

Patentanmeldung D 6317

- 19 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/PatenteP a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfärbungsinhibierendes, flüssiges Waschmittel,  
enthaltend nichtionische oder zwitterionische Ten-  
side, dadurch gekennzeichnet, daß es die genannten  
Tenside in Kombination mit synthetischen, wasser-  
löslichen, amino- und/oder amidogruppenhaltigen  
Polymeren aus der Gruppe der Polyethylenimine,  
Polyamine, Polyaminamide und Polyacrylamide ent-  
hält, daß es frei von textilweichmachenden quar-  
tären Ammoniumverbindungen sowie im wesentlichen  
phosphatfrei ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen  
Gehalt an Polymeren aus der Gruppe Polyethylen-  
imine und Polyamine.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Gehalt an Polymeren 1 bis 15  
Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf die  
Tensidmenge des Mittels beträgt.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß es zusätzliche sonstige wasserlösli-  
che Polymere enthält.
5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend
  - a) 5 - 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers  
der Formel I



...

10.05.81

3124210

Patentanmeldung

D 6317

HENKEL KGaA

ZR-FE/Patente

- 20 -

5 in der  $R^1$  eine geradkettige Alkylgruppe und  
 $R^2$  zu 20 bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem  
Alkylpolyglykoether zugrunde liegenden Al-  
kohol - eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe und im übrigen  
Wasserstoff bedeuten, wobei die Gesamt-  
zahl der Kohlenstoffatome in  $R^1$  und  $R^2$  11 bis  
15 beträgt, und n einen Wert von 5 bis 9 be-  
deutet, und wobei n so ausgewählt ist, daß  
10 der Ethylenoxidanteil des Alkylpolyglykol-  
ethers etwa 50 bis 65 Gew.-% beträgt.

b) 5 - 18 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der For-  
mel I, in der  $R^1$  eine geradkettige Alkylgrup-  
pe und  $R^2$  entweder Wasserstoff, oder zu 20  
bis 75 Gew.-% - bezogen auf den dem Alkyl-  
polyglykoether zugrunde liegenden Alkohol -  
eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe und im übrigen Wasser-  
stoff bedeuten, wobei die Gesamtzahl der Koh-  
lenstoffatome in  $R^1$  und  $R^2$  6 bis 10 beträgt  
und n einen Wert von 3 bis 8 bedeutet, und  
20 wobei n so ausgewählt ist, daß der Ethylen-  
oxidanteil des Alkylpolyglykoethers etwa  
55 bis 70 Gew.-% beträgt

als nichtionische Tenside in einem Mengenverhältnis

a) : b) vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2.

...

10.05.81

3124210

Patentanmeldung D 6317

- 21 -

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

6. Flüssiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5 enthaltend 10 bis 30 Gew.-% vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% Alkylpolyglykoether der Formel I.
7. Flüssiges Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, gekennzeichnet durch
- a) 7,5 - 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel I, in der  $R^1$  und  $R^2$  zusammen 11 bis 13 Kohlenstoffatome aufweisen und wobei der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykoethers 55 bis 65 Gew.-% beträgt;
- b) 7,5 - 12,5 Gew.-% eines Alkylpolyglykoethers der Formel I, in der  $R^1$  7 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist,  $R^2 = H$  ist und wobei der durchschnittliche Ethylenoxidgehalt des Alkylpolyglykoethers 60 bis 70 Gew.-% beträgt;
- c) 0,2 - 2,0 Gew.-% wasserlösliche, synthetische Polymere aus der Gruppe Polyethylenimine und Polyamine
- d) 2,5 - 4,0 Gew.-% sonstige wasserlösliche Polymere
- Rest Wasser und organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls weitere übliche, in geringen Mengen anwesende Zusätze, wie zum Beispiel Farb- und Duftstoffe,

...



hydrotrope Mittel, Komplexierungsmittel  
für Schwermetallspuren sowie Konservie-  
rungsmittel, Trübungs- und Viskositäts-  
mittel.